

極清浄雰囲気中で作製したスピバルブ型GMR薄膜 の微細構造と磁気特性に関する研究

著者	采山 和弘
号	2303
発行年	1998
URL	http://hdl.handle.net/10097/7576

氏 名	うね やま かず ひろ 采 山 和 弘
授 与 学 位	博士（工学）
学位授与年月日	平成 11 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	極清浄雰囲気中で作製したスピンバルブ型 GMR 薄膜の 微細構造と磁気特性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 高橋 研
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 高橋 研 東北大学教授 荒井 賢一 東北大学教授 杉田 愼 東北大学助教授 荘司 弘樹

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序論

高度情報社会の進展に伴い、扱われるデータ量は増加の一途を辿っており、データ保存に最も汎用的に用いられるハードディスク装置についても大容量・高密度化が進んでいる。面内記録密度で言えば、1990 年代 MR ヘッドの登場により、年率 60%の増加率を示し、近年スピンバルブヘッドが実用化されるに至り、この増加率は維持されている。しかしながら今後の高密度化には、狭ギャップ化に対応した素子薄膜化、あるいは耐熱性の向上等、スピンバルブヘッドの高性能化が必須課題となる。スピンバルブ型 GMR 膜は基本的に 4 層からなり、Cu 層を介した 2 層の強磁性層があり、片方の強磁性層（ピン層）には反強磁性層が積層され、ここで誘導される交換磁気異方性のため、この強磁性層の磁化は一方向に固定される。他方の強磁性層（フリー層）は媒体からの信号磁界に対して自由に磁化回転するため、両強磁性層の磁化方向に相対角度差が生じ、GMR 効果の起源である伝導電子のスピン依存散乱により抵抗変化し再生出力が得られる。したがってスピンバルブ膜を有効に機能させるためには、交換磁気異方性とスピン依存散乱という 2 つの物理的要因を制御しなければならない。これらは積層膜の微細組織・界面構造に密接に関係していることから、その成膜過程を十分に制御しなければならない。一般に成膜時に取り込まれる不純物や、積層過程において界面に吸着する不純物が、薄膜の微細構造、延いてはその磁気特性に強く影響することは容易に想像される。以上を鑑み、本研究においては、1)極清浄雰囲気対応マルチスパッタ装置を製作し、不純物の影響を極力排除した成膜雰囲気を実現した後、2)強磁性層／反強磁性層積層膜の交換磁気異方性に及ぼす成膜雰囲気清浄性の影響、ならびに 3)強磁性層／Cu／強磁性層の微細構造とスピン依存散乱に及ぼす成膜雰囲気清浄性の影響について検討を行った。

第 2 章 実験方法

強磁性層／反強磁性層積層膜、及びスピンバルブ型 GMR 膜は、極高真空対応マルチスパッタ装置で作製した。いずれも RF、あるいは DC マグネトロン放電である。本研究の重要な成膜パラメータは、成膜雰囲気依存性をみるための成膜前真空度で、装置の能力を最大限引き出した極清浄雰囲気（ 10^{-11} Torr 台）で成膜した eXtremely Clean Process こと XC プロセス、及び汎用装置を想定し 3×10^{-7} Torr で成膜した Lower Grade Process こと LG プロセスの 2 種類を設定した。

また界面不純物の影響を検討するための積層膜は、マルチスパッタ装置とは別に超高真空対応対向ターゲット式スパッタ装置で作製した。Ni-Fe/ Mn-Ni/ Ni-Fe 積層膜の下層界面を、ロード室にて大気、水、

窒素、及び酸素の制御雰囲気にて一定時間暴露した。

作製した積層膜の磁気特性は VSM、SQUID で、構造解析は XRD、AFM、TEM、SIMS で、電気抵抗は直流 4 端子法でそれぞれ測定した。

第 3 章 極清浄雰囲気対応マルチスパッタ装置の試作と性能評価

スパッタリング時の成膜雰囲気を極力清浄化するためのマルチスパッタ装置を試作した。Fig.1 は試作した装置の全景写真である。搬送機室を中心に、4 つのプロセス室と前処理室を配置したマルチチャンバー構成で、各室と搬送機室は超高真空対応ゲートバルブで仕切られている。極清浄雰囲気中での積層膜の作製には、成膜室などプロセス室の清浄化と、各室を移動する際の搬送時の清浄化の実現が必須となる。

成膜雰囲気を清浄化するためには、真空チャンバー内の放出ガス量を低減し、かつ導入するプロセスガス中の不純物濃度を低減しなければならない。そこでチャンバー材質には放出ガスの少ない表面処理 (EL 加工) した Al 合金を採用し、またチャンバー内には、放出ガスの原因となる O リング等の高分子材料を用いた部品を一切用いなかった。さらに真空排気系については、磁気浮上式ターボ分子ポンプとドライポンプのタンデム構造により、完全オイルフリーを実現した。プロセスガスについては、本学ミニスーパークリーンルームで供給されるウルトラクリーンガスを配管接続し、バルブ等の要素部品についても接ガス部をメタル化するなど清浄化を図ることにより、高純度化を実現した。以上の結果、大気解放後、150℃ 24 時間のベーキングを含む 48 時間の真空排気により、チャンバーの到達真空度として、 8×10^{-12} Torr の極高真空が実現され、また成膜雰囲気の不純物レベルとしても 10ppb 以下を達成し、汎用装置に比較して 4 桁高い清浄度を実現した。

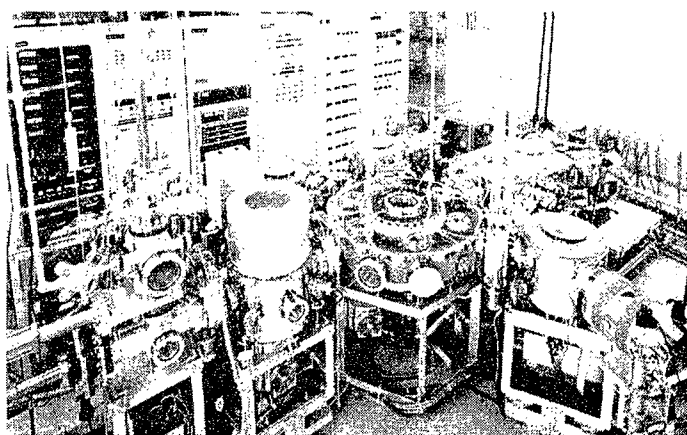


Fig.1 極清浄雰囲気対応マルチスパッタ装置の全景写真

また搬送系については、可動部を有する基板搬送ロボットの主要部品材質を Al 製 (EL 加工) にし、部品使用点数を削減、かつセラミック製ベアリングを採用することにより、放出ガスを極力低減し、動作時真空度が 10^{-10} Torr 台という超高真空対応搬送系を実現することができた。

第 4 章 強磁性層／反強磁性層積層膜の交換磁気異方性に及ぼす成膜雰囲気清浄性の影響

本章では、強磁性層／反強磁性層積層膜に誘導される交換磁気異方性に対する成膜雰囲気清浄化の効果、及び界面不純物の影響を検討した。強磁性層には Ni-Fe、反強磁性層には Mn-Ni、あるいは Mn-Ir を用いた。

Fig.2 に XC、LG 両プロセスで作製した Sub./ Ta(50 Å)/ Ni-Fe(d_f)/ Mn-Ir(100 Å)/ Ta(50 Å) の構造をもつ積層膜に誘導される一方向異方性定数 J_k の磁性層厚依存性を示す。LG プロセスでは、磁性層厚が薄くなるに従い J_k は単調減少し、 $d_f=25$ Å で $J_k=0.045$ erg/cm² になったのに対し、XC プロセスでは、 $d_f=20$ Å でも既に $J_k=0.09$ erg/cm² が得られ、 $d_f=50$ Å で J_k が極大をとる傾向を示した。このように成膜雰囲気を清浄化した XC プロセスでは、薄い膜厚構成で大きな交換磁気異方性が誘導されることが明らかとなり、スピンバルブ素子の薄膜化に非常に有効なプロセスであることが明らかとなった。両プロセスで作製した積層膜の微細構造、及び膜中不純物濃度を比較した結果、XC プロセスの場合、反強磁性層に大きな結晶粒が形成され、また膜中含有酸素量が少ないことが判明した。したがって、成膜雰囲気を清浄化することにより、膜中に取り込まれる不純物が低減し、反強磁性結晶粒の成長が促進する結果、熱擾乱の影響が低

減され、室温における積層膜の交換磁気異方性が増大することが明らかとなった。このような傾向は、反強磁性層に Mn-Ni 層を用いた場合についても全く同様にみられた。

次に積層界面不純物の交換磁気異方性に対する影響をみるために、Sub./ Ni-Fe(200 Å)/ Mn-Ni(300 Å)/ Ni-Fe(300 Å)の構造をもつ積層膜の下層界面を、種々の制御された不純物雰囲気中に一定時間暴露し、 J_k の変化を調べた。その結果、不純物としては酸素が最も強く影響し、暴露により形成される酸化膜により γ -Ni-Mn 相のエピタキシャル成長が妨げられることにより、交換磁気異方性が誘導されなくなることが明らかとなった。また暴露真空度、及び暴露時間依存を調べることにより、 J_k 消失の暴露量しきい値が 40L であることが明らかとなった。

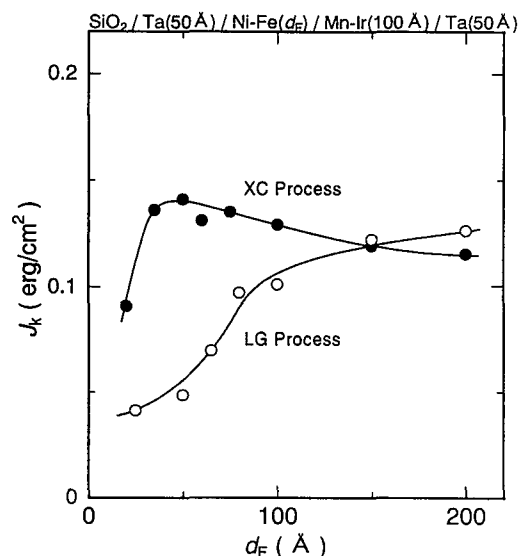


Fig.2 一方向異方性定数の強磁性層厚依存性

第5章 強磁性層/Cu/強磁性層の微細構造とスピン依存散乱に及ぼす成膜雰囲気清浄性の影響

本章では、強磁性層/Cu/強磁性層積層構造に働くスピン依存散乱に対する成膜雰囲気清浄性の効果について検討した。磁気抵抗変化特性に対するスピバルブ膜の各層厚依存を、XC、LG 両プロセスで比較した結果、XC プロセスの場合、比抵抗 (ρ_s) が低減される効果により、磁気抵抗変化率 MR 比 ($\Delta\rho/\rho_s$) が LG プロセスより増加することが明らかとなった。第4章で述べたように成膜雰囲気の清浄化は、形成される積層膜内の結晶成長を促進する。したがって ρ_s の低減は、結晶粒増大に伴い、スピン依存散乱に寄与しない粒界、欠陥等の散乱因子が減少したためであると考えられる。Fig.3 には、XC プロセスにおいて、スピバルブ膜の薄膜化を目的に構成各層の膜厚を最適化した際の磁気抵抗曲線を示す。総膜厚 198 Å の極薄膜厚 (うち Ta 保護層 50 Å) で、MR 比が 9.7% のスピバルブ膜が得られた。比較のために、LG プロセスで同膜厚構成のスピバルブ膜を作製したが、もはや交換磁気異方性が有効に誘導されないために、磁気抵抗曲線の形状が崩れ、MR 比がほとんど得られなかった。以上のことは、極薄の高感度スピバルブ膜の作製において、成膜プロセスの清浄化が極めて有効であることを示している。

一方で XC プロセスの場合、抵抗変化量 ($\Delta\rho$) が LG プロセスに比較して低下した。これは結晶粒増大に伴う積層界面の平坦性の劣化により、強磁性層間に静磁結合、いわゆる orange peel coupling が誘起され、磁化の反平行配列が乱れるためであると考えられる。この改善に、酸素を微量添加した制御雰囲気中での成膜を試みた結果、酸素導入量に対して MR 比が極大をとる傾向を示した。MR 比が増加した酸素導入真空度 5×10^{-9} Torr までの範囲では、 ρ_s がほとんど変化せず $\Delta\rho$ が増加したことから、酸素添加により積層界面の平坦性が改善されたと考えられる。以上の結果は、制御雰囲気中成膜が、結晶粒の増大を維持しながら、積層界面の平坦性を改善する有効なプロセスであることを示している。

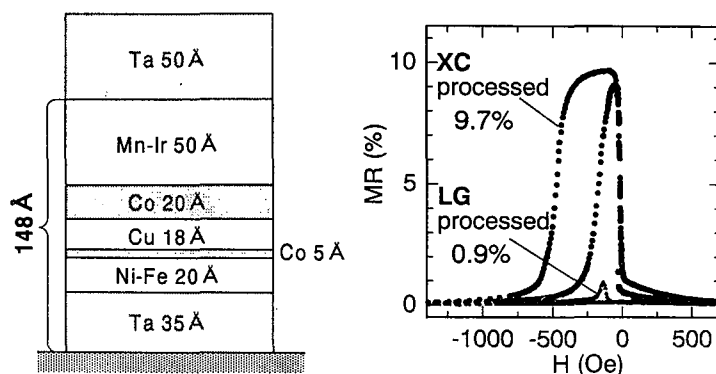


Fig.3 極薄スピバルブ膜の積層構造と磁気抵抗変化曲線

第6章 極清浄雰囲気下で作製したスピバルブ型 GMR 膜の高温動作特性と耐熱性

本章では、成膜雰囲気の異なるスピバルブ型 GMR 膜の熱的安定性について比較し、高温動作特性、及び耐熱性に関する熱劣化のメカニズムについて検討した。

Fig.4 に磁気抵抗変化率 MR 比、及び磁気抵抗変化曲線から得られる交換結合磁界 H_{ex} の温度依存性を示す。XC、LG 両プロセスとも温度上昇に従い、MR 比は単調減少したが、 H_{ex} の変化をみると、LG プロセスの場合、100℃以上で急激に減少し、磁気抵抗変化曲線の形状がスピバルブ型から保磁力差型へ変化し感度劣化を生じることがわかった。これに対し、XC プロセスの場合には 200℃までスピバルブ型の磁気抵抗変化曲線を維持した。またヘッド高温動作時の外乱磁界に対する影響を想定し、高温保持状態において、誘導されている一方向異方性とは逆向きの磁界を印加し、熱的安定性を評価したところ、XC プロセスの方が、成膜時に誘導される一方向異方性を長時間維持した。以上のようにスピバルブ膜の高温動作特性は、交換磁気異方性の熱的安定性が反映されることから、安定な交換磁気異方性が誘導される XC プロセスが優位であることが明らかとなった。

次に XC、LG 両プロセスで作製したスピバルブ膜の MR 比の熱処理による変化を比較した結果、ともに 200℃以上の高温熱処理で、 ρ_s が増加し、 $\Delta\rho$ は減少する傾向を示したが、変化の度合は XC プロセスの方が小さいため、MR 比の劣化は小さく、耐熱性が良好であることが明らかとなった。磁気特性では、熱処理による交換磁気異方性の劣化はほとんどなく、磁化曲線の崩れは生じなかったので、磁性層間に粒界拡散による結合はないと考えられる。磁性層間の相互作用をみると高温熱処理により低下した。ここで $\Delta\rho$ の低下を考え合わせると、磁性層/Cu 層界面での反応が示唆され、この反応層の形成によりスピン依存散乱が有効に作用せず、MR 比が低下したことが考えられる。界面拡散の場合、拡散反応は界面における結晶の乱れ、欠陥を通じて進行すると考えられ、耐熱性を向上させるためには、良好な結晶性をもつ積層膜を形成しなければならない。したがって、成膜プロセスとしては、良好な結晶性が得られる XC プロセスの方が有利であることが明らかとなった。

第7章 結論

本研究では、極清浄雰囲気対応マルチスパッタ装置を作製し、成膜雰囲気中の清浄性が、スピバルブ型 GMR 膜の微細構造と磁気特性に及ぼす影響を検討した。その結果、成膜雰囲気の清浄化の最大の利点は、成膜過程における不純物、特に酸素の膜中への混入を低減し、結晶成長を促進させることであることが明らかとなった。これにより交換磁気異方性については、大きな結晶粒体積を有する反強磁性層を形成することが可能となり、特に極薄膜厚領域において大きな交換磁気異方性が得られる結果を得た。またスピン依存散乱については、これに寄与しない粒界散乱等の散乱因子を低減させ、磁気抵抗変化率を増大させる効果があることが明らかとなった。さらに、以上の結果は、実用上求められる素子薄膜化、及び耐熱性向上に極清浄雰囲気中成膜が有効なプロセスであることを実証した。一方で結晶粒増大に伴う積層界面の平坦性の劣化は、強磁性層間の静磁気結合を誘起し磁化の反平行配列を乱すため、抵抗変化量($\Delta\rho$)を低下させた。これを改善するために、酸素を微量添加した制御雰囲気中成膜により、積層界面を平坦化し、抵抗変化量($\Delta\rho$)を増加させることが可能であることを実証した。以上、本研究により将来求められる高性能スピバルブ素子の実現の可能性を見出した。

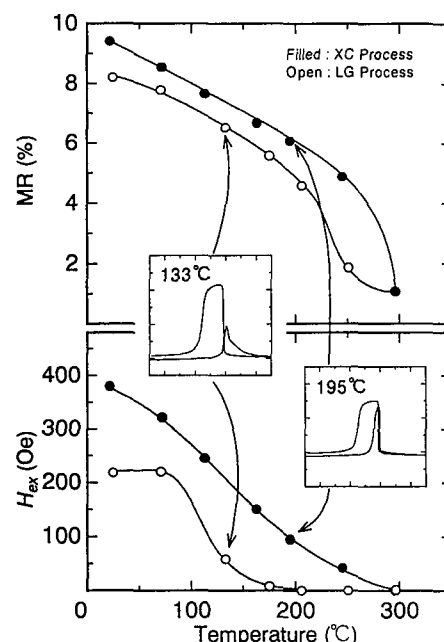


Fig.4 磁気抵抗変化率、及び交換結合磁界の温度依存性

論文審査の結果の要旨

磁気記録の高密度化には、再生ヘッドに用いられるスピバルブ型 GMR 薄膜の高性能化が不可欠である。スピバルブ特性の発現は、積層膜の微細構造に強く依存する交換磁気異方性とスピン依存散乱という2つの物理的要因が担うため、高性能スピバルブ素子の開発には、その界面・組織制御が重要となる。著者は、極めて清浄な成膜雰囲気有するマルチスパッタ装置の開発を行い、成膜雰囲気の清浄性が、積層膜のヘテロ界面・微細組織、及び磁気・伝導特性に及ぼす影響を明らかにし、極清浄雰囲気中での成膜プロセスがスピバルブ型 GMR 薄膜の組織制御法として有用であることを示した。本論文は、その成果をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、及び目的を述べている。

第2章では、作製した積層膜の成膜方法、磁気測定法、及び構造解析法に関して記述している。

第3章では、試作した極清浄雰囲気対応マルチスパッタ装置の概要、要素技術、及び基本性能について述べている。システムの構成各ユニットからの放出ガスを極力低減することにより、成膜室の到達真空度 10^{-12} Torr 台、不純物レベルとして 10ppb 以下を実現し、従来汎用装置に比べ4桁向上させることに成功した。これは装置開発上重要な成果である。

第4章では、強磁性層/反強磁性層積層膜に誘導される交換磁気異方性に対する成膜雰囲気の清浄性の影響を検討している。膜中含有酸素量の低減が、反強磁性結晶粒の体積増大を促し、極薄膜厚領域で大きな交換磁気異方性を誘導すること、また積層界面への不純物吸着は、反強磁性相の形成を妨げ、酸素暴露量 40L が交換磁気異方性消失のしきい値となっていること等を明らかにしている。これらは交換磁気異方性誘導に関する積層膜の微細構造制御の上で有用な成果である。

第5章では、強磁性層/Cu/強磁性層積層膜に働く伝導電子のスピン依存散乱に及ぼす成膜雰囲気の清浄化の効果を検討している。積層膜中の結晶粒径の増大は、スピン依存散乱に寄与しない散乱因子(ρ_s)を低減するため、磁気抵抗変化率($\Delta\rho/\rho_s$)を増大させることを明らかにし、その結果、極薄(150Å)スピバルブで約 10%の磁気抵抗変化率が得られることを実証している。一方で積層界面の平坦性の劣化は、強磁性層間の静磁気結合を誘起し、磁化の反平行配列を乱すため抵抗変化量($\Delta\rho$)を低下させる。これを改善するために、酸素を微量添加した制御雰囲気中成膜により、積層界面を平坦化し、抵抗変化量($\Delta\rho$)を増加させることが可能であることを実験的に実証している。これらは実用上重要な成果である。

第6章では、異なる成膜雰囲気で作製したスピバルブの熱的安定性を比較している。通常雰囲気の場合、100℃以上で磁気抵抗変化曲線がスピバルブ型から保磁力差型へと変化し、感度の劣化が生じるのに対し、極清浄雰囲気中の場合、200℃までスピバルブ特性を維持することを見出した。また高温熱処理によるスピバルブ特性の劣化も抑制されることを明らかにし、極清浄雰囲気成膜プロセスの優位性を示している。これらは実用上有用な知見である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、極清浄雰囲気対応マルチスパッタ装置の開発を通じ、高性能スピバルブ型 GMR 薄膜を実現するために必要不可欠な交換磁気異方性とスピン依存散乱の制御に関して、極清浄雰囲気成膜プロセスが特性の安定導出に極めて有用であることを示したものであり、磁気物性工学、及び電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。